

О.О. ХЛОПИЦЬКИЙ, канд. техн. наук, асистент,
Н.П. МАКАРЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., Український державний
хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ ЦИРКОНУ З ЇДКИМ НАТРОМ

Методом мінімізації повних термодинамічних потенціалів розглянута система Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N. Досліджений вплив температури, співвідношення реагентів та розраховані питомі енерговитрати процесу спікання циркону з їдким натром.

Method of minimisation of the full thermodynamic potentials the viewed system Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N.. The explored temperature effects, a relation of reagents also are calculated specific power inputs of a sintering process of zircon with caustic soda.

У сучасній термодинаміці існує велика кількість методів розрахунку рівноваги хімічних реакцій і фазових перетворень [1, 2].

З більш двох десятків методів розрахунку рівноваги перевірку часом витримали лише методи: константний, ентропійний, графічний та метод розрахунку рівноважної складу з умов екстремальності характеристичних термодинамічних функцій.

Поряд з перевагами кожний із цих методів має поруч властиві йому недоліки, що обмежують застосування методу або затрудняють швидке й легке одержання достовірних кінцевих результатів.

Для аналізу процесів, що протікають у високотемпературних потоках теплоносіїв, використовуються в основному два методи класичної термодинаміки: константний і метод екстремуму ентропії [3].

Застосування константного методу для системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N пов'язане з рядом труднощів: визначення констант рівноваги реакцій, їх теплових ефектів, а також потреба в додаткових розрахунках при необхідності обліку утворення розчинів.

При розрахунку процесу спікання цирконового концентрату потрібно визначити склад багатокomпонентної гетерогенної хімічно реагуючої системи, що включає одночасно тверді, рідкі й газоподібні компоненти.

Тому, для розрахунку такої системи, більш кращий другий метод, який не вимагає обчислення констант рівноваги, а рівняння хімічної рівноваги

мають одноманітний і симетричний вид, що дозволяє покласти завдання рішення розрахункових рівнянь на ЕОМ [4,5].

Метод екстремуму ентропії полягає у відшуванні рівноважної складу системи з умови екстремальності характеристичних функцій [6].

По викладеній у роботі [6] методиці проведений термодинамічний аналіз процесу спікання циркону з їдким натром.

Розрахунок виконувався на IBM PC з використанням програми "ASTRA", розробленої у МВТУ ім. Баумана.

До цього часу не був проведений термодинамічний аналіз системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N.

У зв'язку із цим, у даній роботі був виконаний термодинамічний розрахунок зазначених рівноважних систем, який дозволяє визначити оптимальні параметри процесу спікання цирконового концентрату (температура, співвідношення між компонентами, сполуки газової фази системи).

Процес отримання оксихлориду цирконію заснований на спіканні цирконового концентрату з їдким натром, з послідуєчим солянокислим вилугуванням.

У зв'язку із цим термодинамічні розрахунки були проведені для процесу спікання шихти (концентрат + їдкий натр).

При термодинамічному аналізі рівноважної системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N у якості вихідної сировини використовувався цирконовий концентрат Малишевського родовища з масовим вмістом, у перерахуванні на оксиди, %: ZrO_2 – 65,87; SiO_2 – 29,22; Al_2O_3 – 2,23; CaO – 1,27; TiO_2 – 0,73; Fe_2O_3 – 0,68.

Вихідними даними для визначення рівноважного складу дослідної системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N є термодинамічні властивості індивідуальних речовин: теплота утворення ΔH^0_{T} , абсолютна ентропія речовини S_{T} , теплоємність C_p і початковий склад [7].

Термодинамічний аналіз проводили при тиску 0,1 МПа в температурному інтервалі 423-1023 К, співвідношення ZrSiO_4 : NaOH = 1 : 1,308.

При розрахунках враховувалися компоненти в газовій фазі: O_2 ; H_2O ; N_2 ; NaNO_3 .

У конденсованому стані враховані: CaZrO_3 ; Na_2SiO_3 ; Na_2ZrO_3 ; NaOH ; NaAlO_2 ; CaTiO_3 ; NaFeO_2 ; NaNO_3 (рис. 1).

На рисунку 1 представлена залежність рівноважного складу системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N від температури при $P = 0,1$ МПа та співвідно-

шення $\text{ZrSiO}_4 : \text{NaOH}$ рівному 1 : 1,308.

Згідно отриманих даних термодинамічного розрахунку можна зробити висновок про те, що максимальна кількість цільового продукту утворюється в інтервалі температур 673 – 923 К.

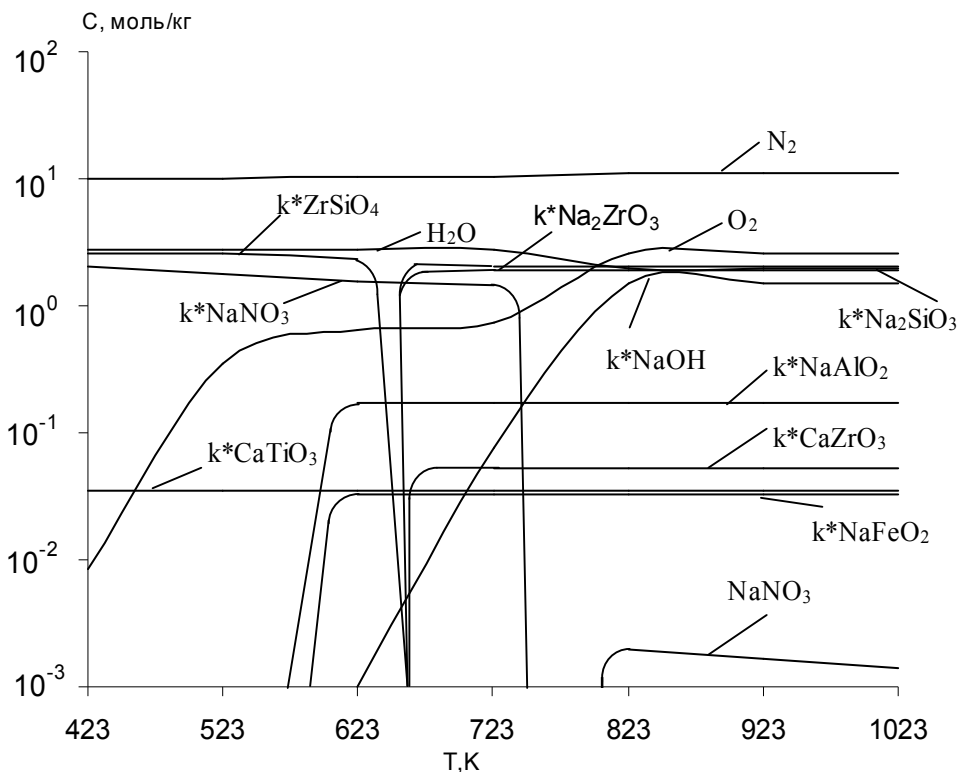


Рис. 1. Залежність рівноважного складу системи $\text{Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N}$ від температури при $P = 0,1$ МПа та співвідношення $\text{ZrSiO}_4 : \text{NaOH}$ рівному 1 : 1,308

Подальші дослідження були спрямовані на визначення оптимального співвідношення циркону до їдкого натру при даному інтервалі температур.

На рисунку 2 наведені узагальнені залежності сумарних концентрацій твердої фази, що містить Na_2ZrO_3 , CaZrO_3 , і твердої фази, утримуючи Na_2SiO_3 , при різних співвідношеннях циркон : їдкий натр 1 : (1,308; 1,572; 1,7; 2).

З отриманих даних слідує, що при співвідношенні 1 : 1,308 сумарна кількість Na_2ZrO_3 , CaZrO_3 дорівнює 0,26 моль/кг, а при 1 : 2 дорівнює 0,249 моль/кг.

Таким чином при спіканні цирконового концентрату з їдким натром оптимальним співвідношенням є 1 : 1,308.

Збільшення співвідношення циркон : їдкий натр до 1 : 2, зменшує вихід цільового продукту на значення 0,011 моль/кг.

Тому, найбільш оптимальним співвідношенням циркон:їдкий натр являється 1 : 1,308, а співвідношення 1 : 1 у технології розкриття мінералів майже не використовується.

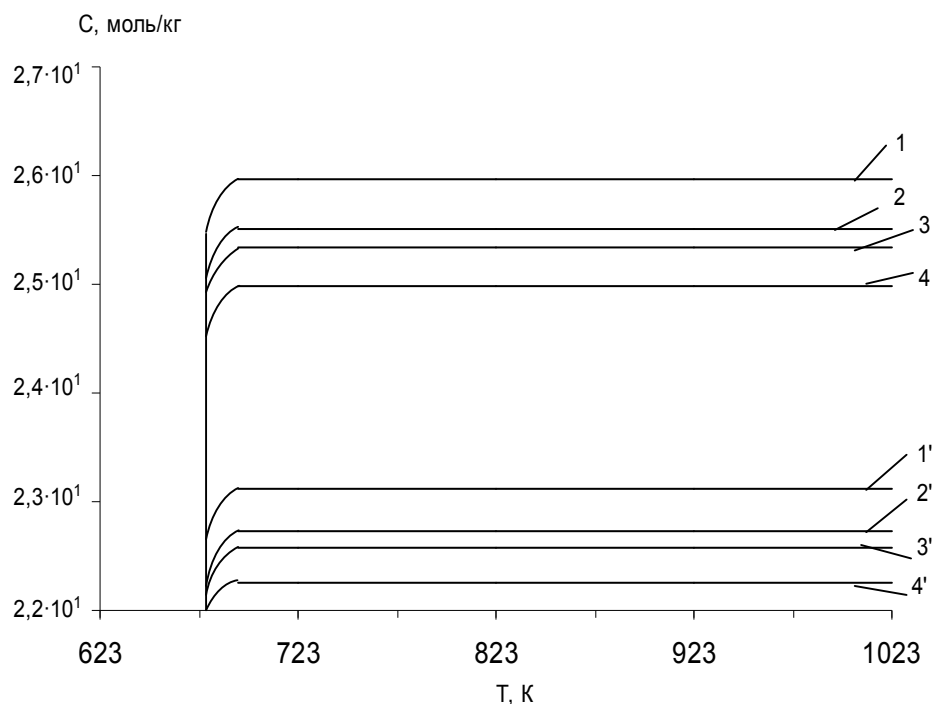


Рис. 2. Залежність сумарних концентрацій твердої фази рівноважної системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N від температури.

Сумарна концентрація: 1 – 4 – Na_2ZrO_3 , CaZrO_3 , 1' – 4' – Na_2SiO_3 ;

1 – 1' – ZrSiO_4 : NaOH = 1 : 1,308,

2 – 2' – ZrSiO_4 : NaOH = 1 : 1,572,

3 – 3' – ZrSiO_4 : NaOH = 1 : 1,7,

4 – 4' – ZrSiO_4 : NaOH = 1 : 2.

На основі термодинамічних досліджень системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N, виконаний аналіз енергетичних витрат і вплив на їх величину: температури процесу та співвідношення ZrSiO_4 : NaOH .

Питомі енерговитрати обчислювали зі співвідношення [7]:

$$Q_{\text{нм}} = \frac{J_{\text{рівн}} - J_{\text{вих}}}{m}$$

де: $J_{\text{рівн.}}$ і $J_{\text{вих.}}$ – повна ентальпія, віднесена до 1 кг суміші, що перебуває, відповідно, у вихідному й рівноважному (при заданих параметрах) стані, кДж/кг; m – маса цільового продукту, кг.

У розрахунках масова частка вихідної сировини приймалася постійною, а кількість їдкого натру, що додавали варіювався із співвідношеннях циркон : їдкий натр 1 : (1,308; 1,572; 1,7; 2).

Питомі енерговитрати розраховувалися для температур 723; 823 і 923 К. Результати розрахунків представлені в таблиці.

Таблиця

Питомі енерговитрати (кДж/кг) процесу спікання
цирконового концентрату з їдким натром

Температура, К	Співвідношення $\text{ZrSiO}_4 : \text{NaOH}$			
	1 : 1,308	1 : 1,572	1 : 1,7	1 : 2
723	35213,78	35895,62	36066,36	36600,10
823	35377,53	36061,65	36232,82	36768,30
923	35433,60	36119,70	36291,46	36828,56

З наведених у таблиці даних видно, що введення в систему NaOH приводить до збільшення питомих витрат енергії.

Спостережене збільшення енерговитрат можна пояснити додатковою витратою енергії на нагрівання добавки, що вводиться.

Мінімальні значення питомих енерговитрат виходять при співвідношенні $\text{ZrSiO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1,308$ в інтервалі температур 723 – 923 К.

Висновки.

В результаті термодинамічного аналізу системи Zr-Si-Al-Ca-Ti-Fe-Na-H-O-N, були визначені оптимальні параметри процесу спікання цирконового концентрату з їдким натром, інтервал температури спікання 723 – 923 К, співвідношення $\text{ZrSiO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1,308$, питомі енерговитрати 35213,78 – 35433,60 кДж/кг.

Список літератури: 1. Щербакова Э.С. Математические вопросы исследования химических равновесий / Э.С. Щербакова, А.А. Бугаевский, И.К. Карнов. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1978. – 231 с. 2. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 536 с. 3. Браун М. Реакция твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1983. – 360 с. 4. Сурис А.А. Алгоритм термодинамического расчета многофазных многокомпонентных смесей / А.А. Сурис // II Всесозн. Симпозиум по плаз-

мохимии. – Рига: Зинатне. – 1975. – Ч. 2. – С. 198 – 201. **5. Синярев Г.Б.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / *Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов*. – М.: Наука, 1982. – 261 с. **6. Синярев Г.Б.** Расчет состава равновесных рабочих тел методом минимизации полных потенциалов / *Г.Б. Синярев* // Труды МВТУ им. Баумана. – 1973. – № 159. – С. 35 – 44. **7. Пархоменко В.Д.** Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / [*В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Л.А. Голубков, П.В. Липатов*]. – К.: Наукова думка, 1988. – 152 с.

Поступила в редколлегию 20.08.10

УДК 691.175:519.2

С.В. КОВАЛЬ, доктор техн. наук, проф.,
Варминско-Мазурский Университет, г. Олыштын, Польша

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИИ ЗОЛЫ-УНОСА НА РЕОЛОГИЮ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ САМОУПЛОТНЯЮЩЕГОСЯ БЕТОНА

Показано влияние гранулометрического состава золы-уноса на реологические параметры и структурообразование цементной матрицы самоуплотняющегося бетона.

Influence of a grain size distribution of a fly ash on rheological parameters and structurization of a cement negative mould of self-compacting concrete is considered.

Современное инновационное строительство во многом связано с использованием «самоуплотняющихся» бетонов – SCC (Self-Compacting Concrete), способных уплотняться без вибрации в густоармированных конструкциях. что определяет ряд существенных преимуществ перед обычными – экономия рабочей силы, легкость перекачиваемости бетононасосами и др.

Для выполнения условий самоуплотнения состав обычного бетона должен быть существенно усложнен за счет введения пластифицирующих и других видов химических добавок, минеральных наполнителей (с размером дисперсных частиц $< 0,125$ мм – микрокремнезем, зола-унос, молотый кварцевый песок и др.), многофракционных заполнителей.

Так как удельная поверхность золы-уноса польских ТЭЦ изменяется практически в 3 раза в зависимости от характеристик сжигаемого угля, технологии сжигания и типа фильтров [2] на одном из этапов разработки бето-